

2012A1773

BL14B2

アニール処理した深紫外光源用 Gd 添加 AlN 薄膜の XAFS による Gd 周辺の局所構造解析

The Evaluation of the Effect of Thermal Annealing on Local Structure of AlN:Gd Film by XAFS

小林 幹弘^a, 石原 嗣生^b, 泉 宏和^b, 西本 哲朗^a,
田中 寛之^a, 喜多 隆^c, 來山 真也^c, 市井 邦之^c
Mikihiro Kobayashi^a, Tsuguo Ishihara^b, Hirokazu Izumi^b, Tetsuro Nishimoto^a,
Hiroyuki Tanaka^a, Takashi Kita^c, Shinya Kitayama^c, Kuniyuki Ichii^c

^a(株)ユメックス, ^b兵庫県立工業技術センター, ^c神戸大学
^aYUMEX INC., ^bHyogo Prefectural Institute of Technology., ^cKobe University.

Gd 添加 AlN 薄膜の発光強度は成膜時の窒素流量、及び成膜後のアニール温度に大きく依存する。我々は XAFS 測定により Gd の局所構造と発光強度の相関を調べたが、成膜時の窒素流量またはアニール温度により発光強度が大きく増加するにも関わらず、XAFS 解析から得られる動径構造関数の変化に有意な差は認められなかった。アニールによる発光強度の増大と共に動径構造関数の第 1 近接 Gd-N の振幅が大きくなる傾向が得られたが、その差異は小さく Gd の局所構造と発光強度との相関を充分結論付けるに至らなかった。

キーワード： Gd 添加 AlN、深紫外光源、XAFS

背景と研究目的：

近年、地球規模で水銀を削減するために国連環境委員会や環境省が進める「水銀規制条約」の策定作業が本格化している。水銀ランプを製造してきたメーカーにとって、水銀ランプに替わる新技術を確立することは速やかに解決すべき最重要課題である。我々は水銀ランプの代替利用を目的に窒化アルミニウム(AlN)を母体として希土類元素ガドリニウム(Gd)を添加し、Gd の f-f 電子遷移を利用した水銀フリー深紫外光源の開発を進めている^[1,2]。これまでの研究結果から薄膜はアニール処理することにより発光強度が飛躍的に増大することを発見した。

また前回の重点産業利用課題（課題番号 2011A1718）より、Gd には最近接に窒素欠損を有するものとそうでないものがある事が分かっているが、欠損構造の詳細は不明である。本課題ではアニール前後の試料で X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行い、高発光な結晶における Gd 周辺の局所構造を明らかにすることを目的とした。

実験：

測定は SPRING-8 ビームライン BL14B2 を用い、準備した Gd 添加 AlN 薄膜の Gd-L_{III} 吸収端のスペクトルは室温で 19 素子 SSD を用いた蛍光 XAFS 法により測定を行った。試料は反応性高周波マグネトロンスパッタリング法により、基板温度 200°C の設定で石英ガラス基板上に AlN を 100 分間成膜した後、AlN に Gd を添加した発光層を 100 分間成膜した。成膜時のガス圧力は 5 Pa に設定し Ar:N₂ のガス流量比を Ar:N₂ = 9:X (X = 3, 4, 5, 6) [sccm] と窒素流量を下げ、積極的に窒素欠損の生成を試みた。蛍光 X 線分析(XRF)で膜厚を測定した結果、バッファ層と発光層を合わせた試料の膜厚は Ar:N₂ = 9:3~9:6 で、約 1600~1800 nm であった。窒素流量依存性に関する試料のアニール処理は、窒素ガス雰囲気下 1100°C、30 分の条件で行った。

図 1 にアニール前後における Gd 添加 AlN 薄膜のフォトルミネッセンス(PL)強度と窒素流量の関係を示す。Ar:N₂=9:5 においてアニール前後を比較すると PL 強度が 7 倍以上に向上していることが分かる。図 2 にアニール温度と発光強度の関係を示す。アニール温度依存性に関する試料は上記の Ar:N₂ = 9:4 [sccm] の試料と同様の条件で成膜し、窒素ガス雰囲気下 900~1100°C、30 分の条件でアニール処理を行った。発光強度が窒素流量、及び熱処理温度に大きく依存し、1100°C

の高温アニールが良い事の原因として Gd の AlN 結晶中での Al サイトへの置換と推定し、XAFS 解析より Gd の局所構造と発光強度の相関を調べた。

結果：

窒素流量を変えた試料について、アニール前の Gd 局所構造の変化を調べた。図 3(a)に Gd-L_{III} 吸収端からの EXAFS 振動、図 3(b)に EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数を示す。図 3(b)に示すように窒素流量が増加するにつれて第 1 近接に相当する Gd-N、及び第 2 近接に相当する Gd-Al の振幅が増加する傾向が見られた。

表 1 に FEFF の理論計算より行ったカーブフィッティング結果を示す。k の大きな領域で S/N 比が悪化した為、フーリエ変換範囲を $2.5 < k < 9.5 \text{ \AA}^{-1}$ と狭めて、配位数を固定して解析を行った。

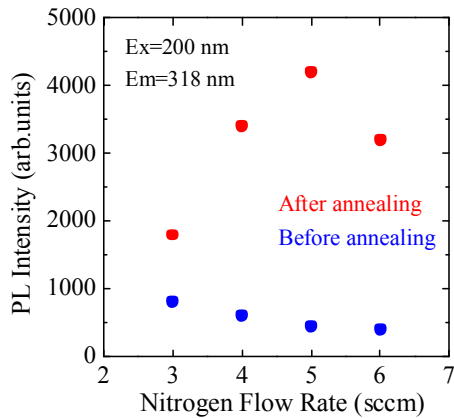


図 1. アニール前後の PL 強度と窒素流量の関係

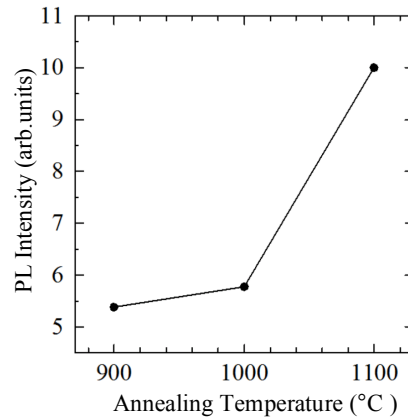


図 2. アニール温度と発光強度の関係

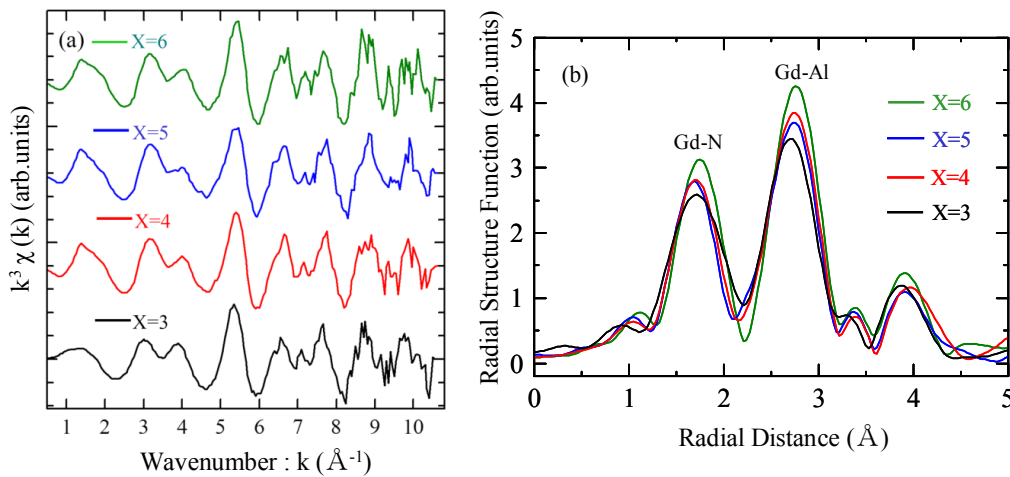


図 3. 窒素流量比を Ar:N₂ = 9:X (X=3, 4, 5, 6) で作製した試料の EXAFS 振動(a)とアニール前における Gd-L_{III} 吸収端の動径構造関数(b)

表 1. アニール前の窒素流量依存性試料のカーブフィッティング結果
(フーリエ変換範囲: 2.5~9.5 Å⁻¹、逆フーリエ変換範囲: 1.0~3.2 Å)

試料	結合種 (第 1 近接)	結合距離 R (Å)	配位数 N (個)	Debye-Waller 因子 $\sigma^2(\text{Å}^2)$	R-factor (%)
X=3	Gd-N	2.23	4	0.0117	0.19
X=4	Gd-N	2.24	4	0.0131	1.02
X=5	Gd-N	2.24	4	0.0144	3.44
X=6	Gd-N	2.25	4	0.0108	0.36

試料	結合種 (第 2 近接)	結合距離 R (Å)	配位数 N (個)	Debye-Waller 因子 $\sigma^2(\text{Å}^2)$	R-factor (%)
X=3	Gd-Al	3.19	12	0.0122	0.19
X=4	Gd-Al	3.21	12	0.0115	1.02
X=5	Gd-Al	3.20	12	0.0114	3.44
X=6	Gd-Al	3.21	12	0.0104	0.36

アニール後の試料について、図 4(a)に Gd-L_{III} 吸収端からの EXAFS 振動、図 4(b)に EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数、及び表 2 にカーブフィッティング結果を示す。

図 4(b)に示すように第 1 近接に相当する Gd-N の振幅がアニール前よりも増大し、Ar:N₂ = 9:X (X = 3, 4, 5, 6)の何れの試料も第 1 近接のピークが同じような形状となる傾向が現れた。

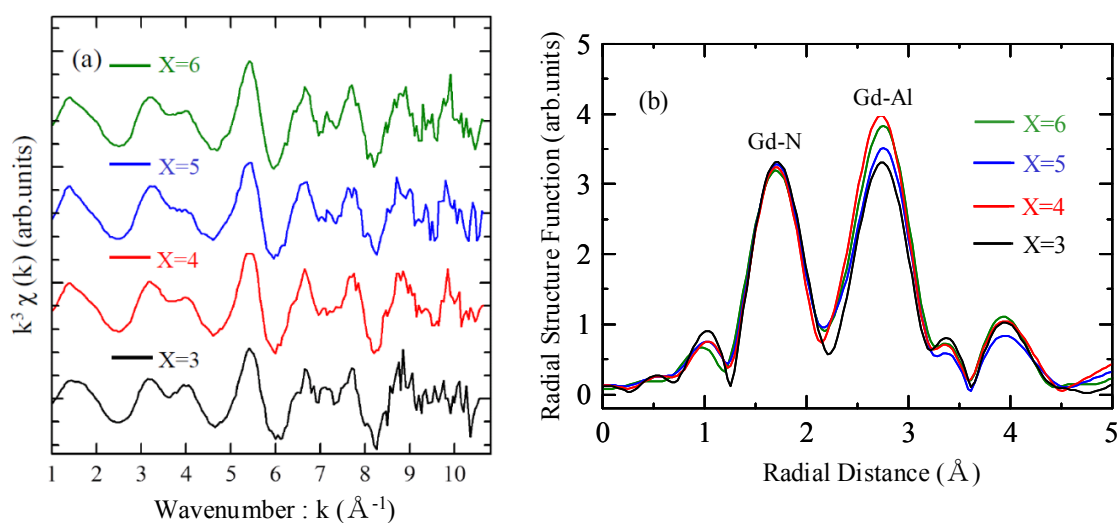


図 4. 窒素流量比を Ar:N₂ = 9:X (X = 3, 4, 5, 6) で作製後にアニールした試料の EXAFS 振動(a)と、アニール後における Gd-L_{III} 吸収端の動径構造関数(b)

表 2. アニール後の窒素流量依存性試料のカーブフィッティング結果
(フーリエ変換範囲 : 2.5~9.5 Å⁻¹、逆フーリエ変換範囲 : 1.0~3.2 Å)

試料	結合種 (第 1 近接)	結合距離 R (Å)	配位数 N (個)	Debye-Waller 因子 $\sigma^2(\text{Å}^2)$	R-factor (%)
X=3	Gd-N	2.23	4	0.0081	0.75
X=4	Gd-N	2.24	4	0.0116	1.17
X=5	Gd-N	2.23	4	0.0110	2.82
X=6	Gd-N	2.25	4	0.0113	0.81

試料	結合種 (第 2 近接)	結合距離 R(Å)	配位数 N (個)	Debye-Waller 因子 $\sigma^2(\text{Å}^2)$	R-factor (%)
X=3	Gd-Al	3.19	12	0.0135	0.75
X=4	Gd-Al	3.17	12	0.0105	1.17
X=5	Gd-Al	3.18	12	0.0110	2.82
X=6	Gd-Al	3.19	12	0.0111	0.81

アニールをしていない試料と 900, 1000, 1100°C で 30 分のアニールをした試料について、図 5(a) に Gd-L_{III} 吸収端からの EXAFS 振動、図 5(b) に EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数を示す。

図 5(b) に示すようにアニール温度を上げるにつれて第 1 近接に相当する Gd-N の振幅が増大した。表 3 にカーブフィッティング結果を示す。

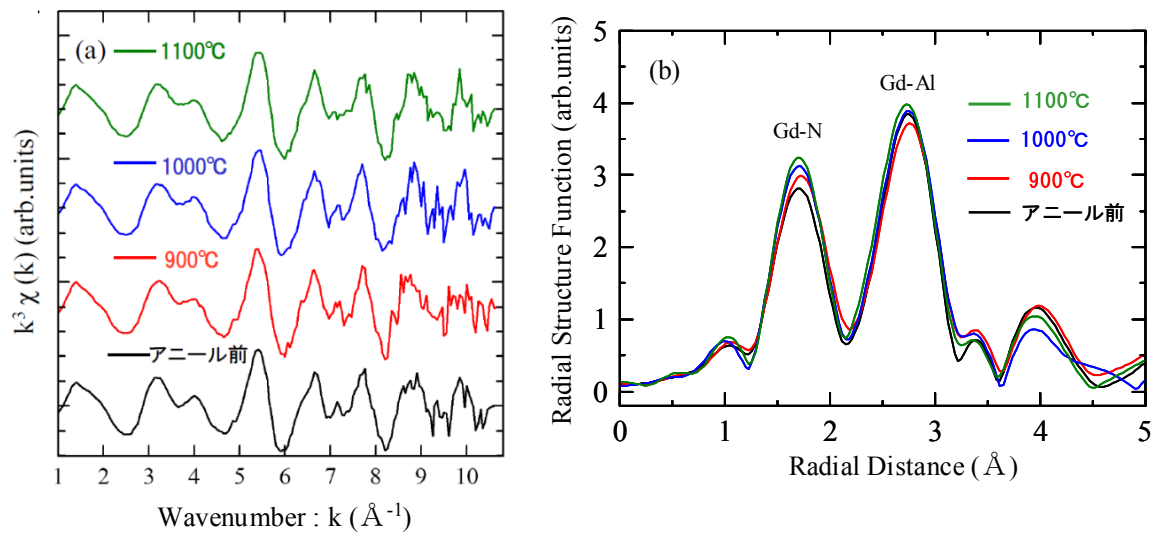


図 5. 窒素流量比を Ar:N₂ = 9:4 で作製した試料のアニール前後(900~1100°C で 30 分)における EXAFS 振動(a)と Gd-L_{III} 吸収端の動径構造関数(b)

表 3. アニール温度依存性試料のカーブフィッティング結果
(フーリエ変換範囲 : 2.5~9.5 Å⁻¹、逆フーリエ変換範囲 : 1.0~3.2 Å)

試料	結合種 (第 1 近接)	結合距離 R (Å)	配位数 N (個)	Debye-Waller 因子 $\sigma^2(\text{Å}^2)$	R-factor (%)
As-grown	Gd-N	2.27	4	0.0137	0.91
900°C	Gd-N	2.27	4	0.0123	0.86
1000°C	Gd-N	2.25	4	0.0118	0.92
1100°C	Gd-N	2.24	4	0.0116	1.17

試料	結合種 (第 2 近接)	結合距離 R (Å)	配位数 N (個)	Debye-Waller 因子 $\sigma^2(\text{Å}^2)$	R-factor (%)
As-grown	Gd-Al	3.21	12	0.0115	0.91
900°C	Gd-Al	3.20	12	0.0113	0.86
1000°C	Gd-Al	3.19	12	0.0108	0.92
1100°C	Gd-Al	3.17	12	0.0105	1.17

考察 :

今回の XAFS の結果より Gd の局所構造解析を試みたが、その差異は小さく有意な差は得られなかった。測定解析条件が同じとして傾向だけを見ると、次のことが考えられる。

窒素流量依存性に関しては窒素流量が多くなるほど、動径構造関数の振幅が増大して Gd-N、Gd-Al の結合距離が長くなる傾向が現れているが、窒素流量により発光強度が大きく増加するにも関わらず XAFS 解析から有意な差異は認められなかった。アニール後は第 1 近接である Gd-N の振幅が増大してどの試料も同じような形状になっているが、これは Debye-Waller 因子に反映される局所構造の均一性が向上した為であると解釈することも可能である。しかし発光強度から流量 X=5 が最適条件であると窺わせる動径構造関数の有意な差異は認められなかった。

アニール温度依存性に関しては、アニール温度が上がるにつれて Debye-Waller 因子が小さくなる傾向が得られた。これは Debye-Waller 因子に反映される局所構造の均一性が向上した為と推測しているが、その相関を断定的に言うには差異が小さかった。発光強度が大きく異なる試料において、XAFS で小さな差異しか得られていないのは、Gd に起因する光学遷移は、XAFS で評価できる Gd 周囲の局所構造よりさらに微細な構造変化に敏感であるか、もしくは観測する対象が異なるかと推測される。

参考文献 :

- [1] S. Kitayama, et. al., *J. Appl. Phys.*, **110**, 093108 (2011).
[2] 小林幹弘他、SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2011A1718).

© JASRI

(Received: October 4, 2012; Accepted: November 1, 2013; Published: December 10, 2013)